

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Tomokazu MORITA, et al.

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: HEREWITH

FOR: NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE
SECONDARY BATTERY AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number _____, filed _____, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):
Application No. _____ Date Filed _____
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2002-280303	September 26, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. _____ filed _____
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number _____
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. _____ filed _____; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
☐ are submitted herewith
☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Marvin J. Spivak

Registration No. 24,913

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年 9月26日

出 願 番 号
Application Number:

特願2002-280303

[ST.10/C]:

[JP2002-280303]

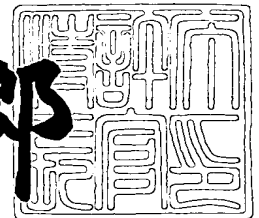
出 願 人
Applicant(s):

株式会社東芝

2003年 2月21日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3009695

【書類名】 特許願

【整理番号】 13B0280821

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/34

【発明の名称】 非水電解質二次電池用負極活物質及び非水電解質二次電池

【請求項の数】 3

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝
研究開発センター内

 【氏名】 森田 朋和

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝
研究開発センター内

 【氏名】 高見 則雄

【特許出願人】

 【識別番号】 000003078

 【氏名又は名称】 株式会社 東芝

【代理人】

 【識別番号】 100083161

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 外川 英明

 【電話番号】 (03)3457-2512

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 010261

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解質二次電池用負極活物質及び非水電解質二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 炭素質物と、この炭素質物中に分散された S i からなる非水電解質二次電池用負極活物質において、粉末 X 線回折測定における S i (2 2 0) 面の回折ピークの半値幅が 1 . 5 ° 以上、 8 . 0 ° 以下であることを特徴とする非水電解質二次電池用負極活物質。

【請求項 2】 前記炭素質物中に S i O₂ が分散されていることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質二次電池用負極活物質。

【請求項 3】 正極と、炭素質物及びこの炭素質物中に分散された S i からなる負極活物質を有する負極と、前記正極及び負極に挟持された非水電解質とを有する非水電解質二次電池において、前記負極活物質が粉末 X 線回折測定における S i (2 2 0) 面の回折ピークの半値幅が 1 . 5 ° 以上、 8 . 0 ° 以下であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、負極活物質を改良した非水電解質二次電池用負極活物質及び非水電解質二次電池に係わるものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年、急速なエレクトロニクス機器の小型化技術の発達により、種々の携帯電子機器が普及しつつある。そして、これら携帯電子機器の電源である電池にも小型化が求められており、高エネルギー密度を持つ非水電解質二次電池が注目を集めている。

【 0 0 0 3 】

金属リチウムを負極活物質として用いた非水電解質二次電池は、非常に高いエネルギー密度を持つが、充電時にデンドライトと呼ばれる樹枝状の結晶が負極上に析出するため電池寿命が短く、またデンドライトが成長して正極に達し内部短

絡を引き起こす等、安全性にも問題があった。そこでリチウム金属に替わる負極活物質として、リチウムを吸蔵・脱離する炭素材料、特に黒鉛質炭素が用いられるようになった。しかし、黒鉛質炭素の容量はリチウム金属・リチウム合金等に比べ小さく、大電流特性が低い等の問題がある。そこで、シリコン、スズなどのリチウムと合金化する元素、非晶質カルコゲン化合物などリチウム吸蔵容量が大きく、密度の高い物質を用いる試みがなされてきた。

中でもシリコンはシリコン原子1に対してリチウム原子を4.4の比率までリチウムを吸蔵することが可能であり、重量あたりの負極容量は黒鉛質炭素の約10倍となる。しかし、シリコンは、充放電サイクルにおけるリチウムの挿入脱離に伴う体積の変化が大きく活物質粒子の微粉化などサイクル寿命に問題があった。

【0004】

特開2000-215887号には、Si粒子の負極材料に炭素被覆をすることが記載されており、不純物としてSiO₂も含有されてもよい旨が記載されている。

【0005】

しかし、この公知例の負極材料の出発原料であるSi粉末は0.1μm以上の大きいもので、通常の充放電サイクルにおける活物質の微粉化や割れを防ぐことは困難である。例えば実施例では、出発原料のSiとして和光純製薬の試薬1級珪素粉末を使用しているが、これは結晶シリコンを粉末にしたもので、負極材料の粉末X線回折測定におけるSi(220)面の回折ピークは0.1℃以下のきわめて低い値となる。この様な負極活物質材料では、さらなる高容量かつ高サイクル特性の電池を実現することは困難であった。

【0006】

即ち、本発明者らは鋭意実験を重ねた結果、負極活物質材料の炭素質物中にSiを分散させることによってサイクル特性の向上を図っても、ある一定の向上しか望め無いことを見出した。そして、その原因に関しては、分散するSiの結晶の大きさおよび、Si周囲の基質との結合性に因果関係が存在することを見出し、微結晶SiをSiと強固に結合するSiO₂に包含または保持された状態にして炭素質物中に分散させることで高容量化およびサイクル特性の向上を達成できることを見出し本発明をするに至った。

【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】

従来の非水電解質二次電池の負極活物質は、S i 添加によっても一定の容量向上しか望めない非水電解質二次電池しか提供できないという問題があった。

【 0 0 0 8 】

本発明は、上記問題点の解決を鑑みてなされたもので、S i 添加によって従来実現していた電池よりもさらに高容量かつ高サイクル特性を達成可能な非水電解質二次電池用負極活物質及び非水電解質二次電池を提供することを課題とする。

【 0 0 0 9 】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、請求項 1 の非水電解質二次電池用負極活物質は、炭素質物と、この炭素質物中に分散された S i からなる非水電解質二次電池用負極活物質において、粉末 X 線回折測定における S i (2 2 0) 面の回折ピークの半値幅が 1.5° 以上、 8.0° 以下であることを特徴とする。特に、この様な負極活物質を得る製造方法は、 $S i O_x$ ($0.8 \leq x \leq 1.5$) とカーボンまたは有機材料の混合物からなる前駆体を、不活性雰囲気中で 850°C 以上 1300°C 以下で焼成することで可能である。

【 0 0 1 0 】

請求項 2 の非水電解質二次電池用負極活物質は、請求項 1 において、前記炭素質物中に $S i O_2$ が分散されていることを特徴とする。特に、この負極活物質は、S i と $S i O_2$ と炭素質物の三相からなる化合物であることが望ましい。

【 0 0 1 1 】

請求項 3 の非水電解質二次電池は、正極と、炭素質物及びこの炭素質物中に分散された S i からなる負極活物質を有する負極と、前記正極及び負極に挟持された非水電解質とを有する非水電解質二次電池において、前記負極活物質が粉末 X 線回折測定における S i (2 2 0) 面の回折ピークの半値幅が 1.5° 以上、 8.0° 以下であることを特徴とする。

【 0 0 1 2 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の負極活物質の詳細について記述する。

【 0 0 1 3 】

本発明の負極活物質の望ましい態様は、 Si と SiO_2 と炭素質物の三相からなり、かつこれらが細かく複合化されたものである。 Si 相は多量のリチウムの挿入脱離し、負極活物質の容量を大きく増進させる。 Si 相への多量のリチウムの挿入脱離による膨張収縮を、 Si 相を他の2相のなかに分散することにより緩和して活物質粒子の微粉化を防ぐとともに、炭素質物相は負極活物質として重要な導電性を確保し、 SiO_2 相は Si と強固に結合し微細化された Si を保持するバッファーとして粒子構造の維持に大きな効果がある。

【 0 0 1 4 】

Si 相はリチウムを吸蔵放出する際の膨張収縮が大きく、この応力を緩和するためにできるだけ微細化されて分散されていることが好ましい。具体的には数nmのクラスターから、大きくても300nm以下のサイズで分散されていることが好ましい。

【 0 0 1 5 】

SiO_2 相は非晶質、結晶質などの構造が採用できるが、 Si 相に結合しこれを包含または保持する形で活物質粒子中に偏りなく分散されていることが好ましい。

【 0 0 1 6 】

炭素質物は、グラファイト、ハードカーボン、ソフトカーボン、アモルファス炭素またはアセチレンブラックなどが良く、1つ又は数種からなり、好ましくはグラファイトとハードカーボンまたはソフトカーボンの混合物が良い。グラファイトは活物質の導電性を高める点で好ましく、ハードカーボン、ソフトカーボンは活物質全体を被覆し膨張収縮を緩和する効果が大きい。炭素質物は Si 相、 SiO_2 相を内包する形状となっていることが好ましい。

【 0 0 1 7 】

負極活物質の粒径は $5\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下、比表面積は $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $15.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。活物質の粒径および比表面積はリチウムの挿入脱離反応の速度に影響し、負極特性に大きな影響をもつが、この範囲の値

であれば安定して特性を発揮することができる。

【 0 0 1 8 】

また、活物質の粉末X線回折測定におけるSi(220)面の回折ピークの半値幅は、 1.5° 以上、 8.0° 以下であることが必要である。Si(220)面の回折ピーク半値幅はSi相の結晶粒が成長するほど小さくなり、Si相の結晶粒が大きく成長するとリチウムの挿入脱離に伴う膨張収縮に伴い活物質粒子に割れ等を生じやすくなるが、このため半値幅が 1.5° 以上、 8.0° 以下の範囲内であればこのような問題が表面化することを避けられる。

【 0 0 1 9 】

Si相、 SiO_2 相、炭素質物相の比率は、Siと炭素のモル比が $0.2 \leq \text{Si} / \text{炭素} \leq 2$ の範囲であることが好ましい。Si相と SiO_2 相の量的関係はモル比が $0.6 \leq \text{Si} / \text{SiO}_2 \leq 1.5$ であることが、負極活物質として大きな容量と良好なサイクル特性を得ることができるため望ましい。

【 0 0 2 0 】

次に本実施の形態の非水二次電池用負極活物質材料の製造方法について説明する。

【 0 0 2 1 】

Si原料は SiO_x ($0.8 \leq x \leq 1.5$)を用いることが好ましい。特に SiO ($x \approx 1$)を用いることが、Si相と SiO_2 相の量的関係を好ましい比率とする上で望ましい。形状は粉体で、粒径は $1 \mu\text{m}$ 以上 $50 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。 SiO_x は後に述べる焼成工程において微小なSi相と SiO_2 相に分離するが、微小化し分散されたSi相への導電性を確保するために粒径は出来るだけ小さいことが好ましい。粒径が大きい場合、粒子中心部ではSi相を絶縁体の SiO_2 相が厚く覆うことになり活物質としてのリチウムの挿入脱離の機能が阻害されるためである。従って SiO_x の粒径は $50 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。しかし SiO_x の大気に触れる表面は酸化されて SiO_2 となるため、粒径を極度に小さくした場合表面積が大きくなり表面が SiO_2 となることで組成が不安定となる。従って粒径は $1 \mu\text{m}$ 以上である事が好ましい。

【 0 0 2 2 】

炭素質物の原料としては、グラファイト、アセチレンブラック、カーボンブラック、ハードカーボンなどすでに炭化されている材料の他に、ピッチ、樹脂、ポリマーなど不活性雰囲気下で加熱されて炭素質物となるものも用いることが出来る。炭素質物としてはグラファイト、アセチレンブラックなど高い電気伝導性を持つ材料とポリマー、ピッチなどの炭化されていない材料を組み合わせ用いることが好ましい。ピッチ、ポリマーなどの材料は焼成前の段階で SiO_x と共に溶融または重合を行なうことで SiO_x を炭素質物内に内包する形状にすることが可能である。本発明の製造方法における炭化焼成温度は $800^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$ と比較的低温であるため炭化されたピッチまたはポリマーなどの黒鉛化は高くならず、活物質の導電性を高めるためにグラファイト、アセチレンブラック等が必要である。

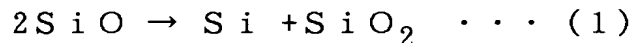
【 0 0 2 3 】

炭化前の前駆体は SiO_x および炭素質物を混合し調製するが、炭素質物としてピッチを用いる際には溶融ピッチ中に SiO_x およびグラファイト等を混合し冷却固化後、粉碎して表面を酸化し不融化した後、炭化焼成に供する。また、ポリマーを用いる場合にはモノマー中にグラファイト等および SiO_x を分散した状態で重合し固化したものを炭化焼成に供する。

【 0 0 2 4 】

炭化焼成は、 Ar 中等の不活性雰囲気下にて行なわれる。炭化焼成においては、ポリマーまたはピッチが炭化されると共に、 SiO_x は不均化反応により Si と SiO_2 の2相に分離する。 $x = 1$ のとき反応は下の式 (1) で表される。

【 0 0 2 5 】



この不均化反応は 800°C より高温で進行し、微小な Si 相と SiO_2 相に分離する。反応温度が上がるほど Si 相の結晶は大きくなり、 $\text{Si}(220)$ のピークの半値幅は小さくなる。好ましい範囲の半値幅が得られる焼成温度は $850^\circ\text{C} \sim 1600^\circ\text{C}$ の範囲である。また、不均化反応により生成した Si は 1400°C より高い温度では炭素と反応して SiC に変化する。 SiC はリチウムの挿入に対して全く不活性であるため SiC が生成すると活物質の容量は低下する。従って、炭化焼成

の温度は850℃以上1400℃以下であることが好ましく、さらに好ましくは900℃以上1100℃以下である。焼成時間は、1時間から12時間程度の間であることが好ましい。

【0026】

以上のような合成方法により本発明の負極活物質が得られる。炭化焼成後の生成物は各種ミル、粉碎装置、グラインダー等を用いて粒径、比表面積等を調製し、活物質として供される。

【0027】

以下、本発明の負極活物質を用いた非水電解質二次電池の作製について詳述する。

1) 正極

正極は、活物質を含む正極活物質層が正極集電体の片面もしくは両面に担持された構造を有する。

【0028】

前記正極活物質層の片面の厚さは1.0 μm ~ 150 μm の範囲であることが

電池の大電流放電特性とサイクル寿命の保持の点から望ましい。従って正極集電体の両面に担持されている場合は正極活物質層の合計の厚さは20 μm ~ 300 μm の範囲となることが望ましい。片面のより好ましい範囲は30 μm ~ 120 μm である。この範囲であると大電流放電特性とサイクル寿命は向上する。

【0029】

正極活物質層は、正極活物質の他に導電剤を含んでいてもよい。

【0030】

また、正極活物質層は正極材料同士を結着する結着剤を含んでいてもよい。

【0031】

正極活物質としては、種々の酸化物、例えば二酸化マンガン、リチウムマンガ複合酸化物、リチウム含有ニッケルコバルト酸化物（例えば LiCOO_2 ）、リチウム含有ニッケルコバルト酸化物（例えば $\text{LiNi}_{0.8}\text{CO}_{0.2}\text{O}_2$ ）、リチウムマンガ複合酸化物（例えば LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 ）を用いると高電

圧が得られるために好ましい。

【 0 0 3 2 】

導電剤としてはアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛などを挙げることができる。

【 0 0 3 3 】

結着材の具体例としては例えばポリテトラフルオロエチレン (P T F E) 、ポリ弗化ビニリデン (P V d F) 、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体 (E P D M) 、スチレン-ブタジエンゴム (S B R) 等を用いることができる。

【 0 0 3 4 】

正極活物質、導電剤および結着剤の配合割合は、正極活物質 8 0 ～ 9 5 重量%、導電剤 3 ～ 2 0 % 、結着剤 2 ～ 7 重量%の範囲にすることが、良好な大電流放電特性とサイクル寿命を得られるために好ましい。

【 0 0 3 5 】

集電体としては、多孔質構造の導電性基板かあるいは無孔の導電性基板を用いることができる。集電体の厚さは 5 ～ 2 0 μ m であることが望ましい。この範囲であると電極強度と軽量化のバランスがとれるからである。

2) 負極

負極は、負極材料を含む負極活物質が負極集電体の片面もしくは両面に担持された構造を有する。

【 0 0 3 6 】

前記負極活物質層の厚さは 1 . 0 ～ 1 5 0 μ m の範囲であることが望ましい。従って負極集電体の両面に担持されている場合は負極活物質層の合計の厚さは 2 0 ～ 3 0 0 μ m の範囲となる。片面の厚さのより好ましい範囲は 3 0 ～ 1 0 0 μ m である。この範囲であると大電流放電特性とサイクル寿命は大幅に向上する。

【 0 0 3 7 】

負極活物質層は負極材料同士を結着する結着剤を含んでいてもよい。結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン (P T F E) 、ポリ弗化ビニリデン (P V d F) 、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体 (E P D M) 、スチレン-ブタジエンゴム (S B R) 等を用いることができる。

【 0 0 3 8 】

また、負極活物質層は導電剤を含んでいてもよい。導電剤としてはアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛などを挙げることができる。

【 0 0 3 9 】

集電体としては、多孔質構造の導電性基板か、あるいは無孔の導電性基板を用いることができる。これら導電性基板は、例えば、銅、ステンレスまたはニッケルから形成することができる。集電体の厚さは5～20 μ mであることが望ましい。この範囲であると電極強度と軽量化のバランスがとれるからである。

3) 電解質

電解質としては非水電解液、電解質含浸型ポリマー電解質、高分子電解質、あるいは無機固体電解質を用いることができる。

【 0 0 4 0 】

非水電解液は、非水溶媒に電解質を溶解することにより調製される液体状電解液で、電極群中の空隙に保持される。

【 0 0 4 1 】

非水溶媒としては、プロピレンカーボネート（PC）やエチレンカーボネート（EC）とPCやECより低粘度である非水溶媒（以下第2溶媒と称す）との混合溶媒を主体とする非水溶媒を用いることが好ましい。

【 0 0 4 2 】

第2溶媒としては、例えば鎖状カーボンが好ましく、中でもジメチルカーボネート（DMC）、メチルエチルカーボネート（MEC）、ジエチルカーボネート（DEC）、プロピオン酸エチル、プロピオン酸メチル、 γ -ブチロラクトン（BL）、アセトニトリル（AN）、酢酸エチル（EA）、トルエン、キシレンまたは、酢酸メチル（MA）等が挙げられる。これらの第2溶媒は、単独または2種以上の混合物の形態で用いることができる。特に、第2溶媒はドナー数が16.5以下であることがより好ましい。

【 0 0 4 3 】

第2溶媒の粘度は、25℃において2.8 c m p以下であることが好ましい。混合溶媒中のエチレンカーボネートまたはプロピレンカーボネートの配合量は、

体積比率で1.0%~80%であることが好ましい。より好ましいエチレンカーボネートまたはプロピレンカーボネートの配合量は体積比率で20%~75%である。

【0044】

非水電解液に含まれる電解質としては、例えば過塩素酸リチウム (LiClO_4)、六弗化リン酸リチウム (LiPF_6)、ホウ弗化リチウム (LiBF_4)、六弗化砒素リチウム (LiAsF_6)、トリフルオロメタスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3)、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム [$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$] 等のリチウム塩 (電解質) が挙げられる。中でも LiPF_6 、 LiBF_4 を用いるのが好ましい。

【0045】

電解質の非水溶媒に対する溶解量は、0.5~2.0 mol/L とすることが望ましい。

3) セパレータ

非水電解液を用いる場合、および電解質含浸型ポリマー電解質を用いる場合においてはセパレータを用いることができる。セパレータは多孔質セパレータを用いる。セパレータの材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、またはポリ弗化ピニリデン (PVdF) を含む多孔質フィルム、合成樹脂製不織布等を用いることができる。中でも、ポリエチレンか、あるいはポリプロピレン、または両者からなる多孔質フィルムは、二次電池の安全性を向上できるため好ましい。

【0046】

セパレータの厚さは、30 μm 以下にすることが好ましい。厚さが30 μm を越えると、正負極間の距離が大きくなって内部抵抗が大きくなる恐れがある。また、厚さの下限值は、5 μm にすることが好ましい。厚さを5 μm 未満にすると、セパレータの強度が著しく低下して内部ショートが生じやすくなる恐れがある。厚さの上限値は、25 μm にすることがより好ましく、また、下限値は1.0 μm にすることがより好ましい。

【0047】

セパレータは、120℃の条件で1時間おいたときの熱収縮率が20%以下であることが好ましい。熱収縮率が20%を超えると、加熱により短絡が起こる可能性が大きくなる。熱収縮率は、15%以下にすることがより好ましい。

【0048】

セパレータは、多孔度が30～70%の範囲であることが好ましい。これは次のような理由によるものである。多孔度を30%未満にすると、セパレータにおいて高い電解質保持性を得ることが困難になる恐れがある。一方、多孔度が60%を超えると十分なセパレータ強度を得られなくなる恐れがある。多孔度のより好ましい範囲は、35～70%である。

【0049】

セパレータは、空気透過率が500秒/1.00cm³以下であると好ましい。空気透過率が500秒/1.00cm³を超えると、セパレータにおいて高いリチウムイオン移動度を得ることが困難になる恐れがある。また、空気透過率の下限値は、30秒/1.00cm³である。空気透過率を30秒/1.00cm³未満にすると、十分なセパレータ強度を得られなくなる恐れがあるからである。

【0050】

空気透過率の上限値は300秒/1.00cm³にすることがより好ましく、また、下限値は50秒/1.00cm³にするとより好ましい。

【0051】

本発明に係わる非水電解質二次電池の一例である円筒形非水電解質二次電池を図1を参照して詳細に説明する。

【0052】

例えば、ステンレスからなる有底円筒状の容器1は底部に絶縁体2が配置されている。電極群3は、前記容器1に収納されている。前記電極群3は、正極4、セパレータ5、負極6及びセパレータ5を積層した帯状物を前記セパレータ5が外側に位置するように渦巻状に捲回した構造になっている。

前記容器1内には、電解液が収容されている。中央部が開口された絶縁紙7は、前記容器1内の前記電極群3の上方に配置されている。絶縁封口板8は、前記容器1の上部開口部に配置され、かつ前記上部開口部付近を内側にかしめ加工する

ことにより前記封口板 8 は前記容器 1 に固定されている。正極端子 9 は、前記絶縁封口板 8 の中央に嵌合されている。正極リード 1、0 の一端は、前記正極 4 に、他端は前記正極端子 9 にそれぞれ接続されている。前記負極 6 は、図示しない負極リードを介して負極端子である前記容器 1 に接続されている。

なお、前述した図 1 において、円筒形非水電解質二次電池に適用した例を説明したが、角型非水電解質二次電池にも同様に適用できる。また、前記電池の容器内に収納される電極群は、渦巻き系に限らず、正極、セパレータ及び負極をこの順序で複数積層した形態にしてもよい。

【 0 0 5 3 】

また、前述した図 1 においては、金属缶からなる外装体を使用した非水電解質二次電池に適用した例を説明したが、フィルム材からなる外装体を使用した非水電解質二次電池にも同様に適用することができる。フィルム材としては、熱可塑性樹脂とアルミニウム層を含むラミネートフィルムが好ましい。

以上説明した本発明に係わる非水電解質二次電池用負極活物質は、 Si と SiO_2 と炭素質物の三相を含む化合物であることを特徴とするものである。

このような負極活物質は高い充放電容量と長いサイクル寿命を同時に達成することができるため、放電容量が向上された長寿命な非水電解質二次電池を実現することができる。

【 0 0 5 4 】

【実施例】

以下に本発明の具体的な実施例を挙げ、その効果について述べる。但し、本発明は実施例に限定されるものではない。

【 0 0 5 5 】

原料には SiO_x として、平均粒径 $30\mu\text{m}$ の非晶質 SiO 、炭素質物として平均粒径 $6\mu\text{m}$ のグラファイトおよびフルフリルアルコールを用いた。混合比は重量比で SiO : グラファイト : フルフリルアルコールを 3 : 0.5 : 5 とした。フルフリルアルコールに対してその 1/10 重量の水を加えグラファイト、次いで SiO を加えてそれぞれ攪拌した。その後、希塩酸をフルフリルアルコールの 1/10 重量加え攪拌後放置し重合固化させた。

【 0 0 5 6 】

得られた固形物を表 1 に示す温度・時間で Ar 中にて焼成し室温まで冷却後、粉碎機により粉碎し $30\mu\text{m}$ 径のふるいをかけて活物質を得た。この活物質について、後述する X 線回折試験を行った。また、得られた活物質について負極活物質として、後述する充放電試験を行なった。

【 0 0 5 7 】

【表1】

実施例	焼成温度	焼成時間
実施例 1	8 0 0 ℃	3 時間
実施例 2	1 . 0 0 0 ℃	3 時間
実施例 3	1 1 . 0 0 ℃	3 時間
実施例 4	1 2 0 0 ℃	3 時間
実施例 5	1 3 0 0 ℃	3 時間
比較例 1	7 0 0 ℃	3 時間
比較例 2	1 4 0 0 ℃	3 時間

【 0 0 5 8 】

(充放電試験)

得られた試料にアセチレンブラック 5 wt%、ポリテトラフルオロエチレン 3 wt % を加えシート状としステンレスメッシュに圧着し、1 5 0 ℃ で真空乾燥し試験電極とした。対極および参照極を金属 Li、電解液を 1 M LiPF₆ の EC・M EC (体積比 1 : 2) 溶液とした電池をアルゴン雰囲気中で作製し充放電試験を行った。充放電試験の条件は、参照極と試験電極間の電位差 0 . 0 1 V まで 1 m A / c m² の電流密度で充電、さらに 0 . 0 1 V で 8 時間の定電圧充電を行い、放電は 1 m A / c m² の電流密度で 3 V まで行った。

(X 線回折測定)

得られた粉末試料について粉末 X 線回折測定を行い、Si (2 2 0) 面のピークの半値幅を測定した。測定は株式会社マック・サイエンス社製 X 線回折測定装置 (型式 M 1 8 X H F 2 2) を用い、以下の条件で行った。

【 0 0 5 9 】

対陰極：Cu

管電圧：5 0 k v

管電流：3 0 0 m A

走査速度：1° (2 θ) / m i n

時定数：1 s e c

受光スリット：0. 1 5 m m

発散スリット：0. 5°

散乱スリット：0. 5°

回折パターンより、 $d = 1.92 \text{ \AA}$ ($2\theta = 47.2^\circ$) に現れる Si の面指数 (2 2 0) のピークの半値幅 (° (2 θ)) を測定した。また、Si (2 2 0) のピークが活物質中に含有される他の物質のピークと重なりをもつ場合には、ピークを単離し半値幅を測定した。

(比較例3)

実施例 2 における Si O を平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ の Si 粉末とし、Si : グラファイト : フルフリルアルコールを 1 : 0. 5 : 5 の重量比で実施例と同様に合成した。この際、焼成温度は 1000°C とした。得られた試料について、充放電試験および X 線回折測定を行なった。この得られた資料を負極活物質として使用した対極 Li 試験電池を実施例と同様に形成した。

【 0 0 6 0 】

表 2 に充放電試験における 1 サイクル目の放電容量および 50 サイクル後の放電容量維持率、粉末 X 線回折から得た Si (2 2 0) ピークの半値幅を示す。

【 0 0 6 1 】

【表 2】

	放 電 容 量 (mAh/g)	50サイクル後 容 量 維 持 率 (%)	S i (1 1 1) ピーク半値幅 (°)
実施例 1	6 7 4	9 1	8 . 0
実施例 2	6 8 8	9 5	2 . 6
実施例 3	6 7 5	8 3	2 . 0
実施例 4	6 9 0	8 8	2 . 1
実施例 5	6 4 0	8 2	2 . 0
比較例 1	4 7 0	7 9	ピーク無し
比較例 2	3 2 0	8 0	1 . 2
比較例 3	8 7 0	2 3 %	0 . 2

【 0 0 6 2 】

表 2 に挙げた結果から本発明の負極活物質は大きな放電容量および良好なサイクル特性を有することが理解される。すなわち、比較例 1 では焼成温度を 7 0 0 °C としたため S i 0 は S i と S i O₂ に分離せず、そのため容量およびサイクル特性も低下した。比較例 2 では焼成温度を 1 4 0 0 °C としたため、S i (2 2 0) ピークの半値幅は小さくなりサイクル特性が低下するとともに、生成した S i が C と反応し L i を吸蔵しない S i C となったため容量が大幅に低下した。比較例 3 では S i 粒子が大きく小さい半値幅を有し、また S i O₂ が存在しないためにサイクル特性が大幅に低下した。

【 0 0 6 3 】

【発明の効果】

本発明によれば、高容量である非水電解質二次電池の負極活物質を提供することができ、さらに高容量な非水電解質二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係わる非水電解質二次電池の一例である円筒形非水電解質二次電池を示す部分断面図。

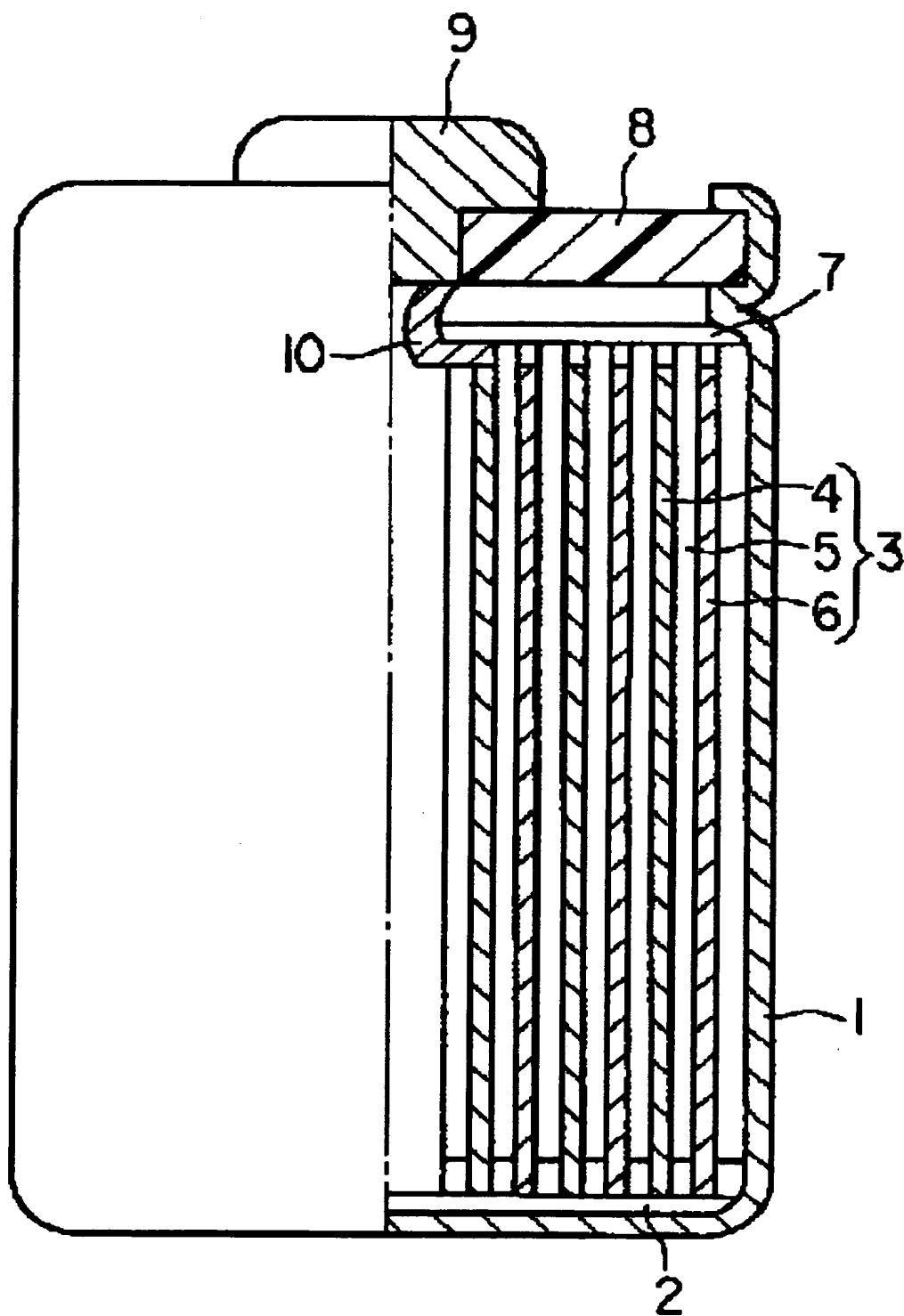
【符号の説明】

- 1 . . . 外装体、
- 3 . . . 電極群、
- 4 . . . 正極、
- 5 . . . セパレータ、
- 6 . . . 負極、
- 8 . . . 封口板、
- 9 . . . 正極端子。

特 2 0 0 2 - 2 8 0 3 0 3

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

高容量である非水電解質二次電池の負極活物質を提供することができ、さらに高容量な非水電解質二次電池を提供することができる。

【解決手段】

本発明は、微細なSi相および、SiO₂と炭素質物の三相を含む化合物であることを特徴とする非水電解質二次電池用負極活物質及びこれを用いた非水電解質二次電池である。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-280303
受付番号	50201438718
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年 9月27日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 9月26日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003078]

1. 変更年月日	2001年 7月 2日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都港区芝浦一丁目1番1号
氏 名	株式会社東芝